

На правах рукописи



Фахрутдинова Елена Данияровна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ДОПИРОВАННЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

02.00.04 - Физическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск - 2014

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», на кафедре аналитической химии.

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Мокроусов Геннадий Михайлович**

**Официальные оппоненты:**

**Емелин Алексей Владимирович**, доктор физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра фотоники, профессор

**Козлова Екатерина Александровна**, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория каталитических методов преобразования солнечной энергии, старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук.

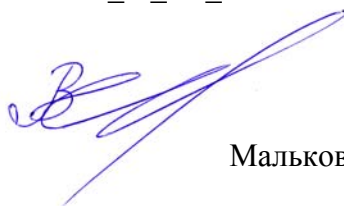
Защита состоится 12 марта 2015 г. в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6, ауд. 212).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» [www.tsu.ru](http://www.tsu.ru).

Автореферат разослан «\_\_» января 2015 г.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: [http://www.tsu.ru/content/news/announcement\\_of\\_the\\_dissertation\\_in\\_the\\_tsu.php](http://www.tsu.ru/content/news/announcement_of_the_dissertation_in_the_tsu.php)

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Мальков Виктор Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** На сегодняшний день диоксид титана является одним из востребованных сорбентов и фотокатализаторов благодаря высокой фотокоррозионной устойчивости, малой стоимости и каталитической активности. Последняя связана с относительно большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда (~250 нс) [1]; однако при этом  $\text{TiO}_2$  обладает низкой квантовой эффективностью из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда. В последнее десятилетие увеличился интерес к получению и изучению наноразмерных мезопористых порошков диоксида титана. Связано это с тем, что при уменьшении размеров частиц сокращается расстояние до зоны поверхностной реакции, что приводит к более эффективному переносу носителей заряда и лучшему разделению электронно-дырочной пары. Также за счет уменьшения размеров частиц возрастает удельная поверхность диоксида титана, что позволяет количественно повысить число реакций, происходящих на поверхности. Анализ использования диоксида титана в фотокаталитических процессах показывает, что кристаллическая модификация анатаз является наиболее каталитически активной по сравнению с двумя другими (рутил и брукит) [2]. Таким образом, контроль фазового состава, размера частиц, морфологии вещества является важным фактором для управления свойствами конечного материала.

Еще одним из ограничений применения  $\text{TiO}_2$  в качестве фотокатализатора является его спектральная область поглощения ( $\lambda < 380 \text{ nm}$ ), что делает невозможным использование солнечного излучения. Для расширения диапазона фотопоглощения диоксид титана допируют различными катионными и анионными примесями или проводят со-допирование, что приводит к образованию полос поглощения в видимой области спектра. Как правило, при со-допировании активность образцов значительно возрастает [3]. Еще одним способом сенсibilизации диоксида титана к видимому свету является создание композитов за счет введения модификаторов, поглощающих в видимой области спектра, например, оксидов меди или за счет добавления благородных металлов (Pt, Au). При этом повышается вероятность разделения фотогенерированных носителей заряда за счет межфазного переноса электрона, что благотворно сказывается на фотокаталитическом процессе в целом. Таким образом, создание композитов на основе фтор- и азот-допированного диоксида титана позволит

добиться улучшения его характеристик как фотокатализатора, работающего в видимой области спектра.

Подтверждением актуальности данной работы является ее поддержка грантом ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК№14.740.11.1101 и программой УМНИК в период 2012-2014 гг.

**Целью данной работы** является формирование и исследование фтор- и азот-допированного диоксида титана и композитов на его основе, фотоактивных в видимой области спектра, исследование физико-химических свойств и возможности применения в фотокаталитических процессах.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Выбрать методику синтеза композитов на основе диоксида титана, активных в видимой области спектра; провести предварительное сравнительное исследование фотокаталитической активности полученных систем.

2. Синтезировать системы на основе фтор- и азот-допированного диоксида титана. Исследовать процесс формирования структуры при проведении допирования. Изучить влияние процесса термообработки на фазовый переход анатаз/рутил допированного фтором и азотом  $TiO_2$ .

3. Синтезировать композиты на основе фтор- и азот-допированного диоксида титана путем введения оксида меди (I) и наночастиц золота. Исследовать оптические свойства и их изменение при введении фтора, азота, оксида меди (I) и наночастиц золота.

4. Исследовать фотокаталитическую активность полученных композитных материалов в видимой области спектра. Изучить полученные композитные материалы на возможность применения в качестве фотокатализаторов получения водорода и разложения органических загрязнителей на модельных соединениях (фенол, краситель метиленовый синий).

5. Установить зависимость между составом, оптическими и фотокаталитическими свойствами материалов.

**Научная новизна.** В данной работе предложена простая методика создания мезопористых наноструктурированных материалов по золь-гель технологии. Обнаружено, что недостаток и порядок введения гидролитического агента влияет на фазовый состав формируемого материала, при этом

структурные параметры зависят от природы применяемого гидролитического агента.

Показано, что диоксид титана, полученный методом золь-гель, при использовании в качестве гидролитического агента  $\text{NH}_4\text{F}$  обладает 100% полиморфной модификацией анатаз, которая является термически стабильной при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и не переходит в полиморфную модификацию рутил.

Установлено, что при получении фтор-допированного диоксида титана в присутствии фторида аммония происходит со-допирование азотом, что приводит к появлению характерных полос поглощения в видимой области спектра.

Предложена методика создания композитов, позволяющая совместить стадии синтеза фтор- и азот-допированного диоксида титана и введения добавки ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , Au). Полученные композиты позволили расширить спектр поглощения  $\text{F,N-TiO}_2$  в видимую область и увеличить активность в фотокаталитических процессах. Впервые показано, что полученные композиты ( $\text{Cu}_2\text{O/F,N-TiO}_2$  и  $\text{Au/F,N-TiO}_2$ ) фотокаталитически активны в процессах получения водорода и разложения органических загрязнителей при использовании видимого диапазона излучения.

**Практическая значимость работы.** Полученные в работе материалы на основе фтор- и азот- допированного диоксида титана и композиты на его основе сенсibilизированы к видимому свету и могут применяться для процессов очистки сточных вод от примесей органических загрязнителей, также данные материалы могут использоваться в процессах фотокаталитического получения водорода.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Положение о том, что при введении фтора в диоксид титана с использованием в качестве гидролитического агента  $\text{NH}_4\text{F}$  происходит его со-допирование азотом, который сенсibilизирует диоксид титана к фотонам низкой энергии ( $\geq 400\text{ нм}$ ).

2. Положение о том, что композиты, полученные на основе фтор- и азот-допированного диоксида титана, активны в видимой области спектра и могут использоваться в качестве фотокатализаторов получения водорода и разложения органических загрязнителей.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: I, II Всероссийская научная школа-конференция «Катализ: от науки к промышленности», (Томск, 2011, 2012); XII международная конференция: «Мессбауровская спектроскопия и ее применения» (Суздаль, 2012); VIII, IX, X Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», (Томск, 2012, 2013, 2014); International conference «German-Russian forum nanotechnology», (Томск, 2013); International conference «Advanced complex inorganic nanomaterials (ACIN)», (Namur, Belgium, 2013); International congress: «The 6<sup>th</sup> Asia-Pacific Congress on catalysis (APCAT-6)», (Taipei, Taiwan, 2013); XX Всероссийская конференция : «Структура и динамика молекулярных систем», (Яльчик, 2013); III International science school-conference for young scientists «Catalysis from science to industry» (Tomsk, 2014).

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 13 работах, в том числе в 2 статьях в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, и 11 тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

**Личный вклад** автора заключается в анализе литературных источников, выборе методик и проведении синтеза образцов допированного диоксида титана и композитов на его основе, проведении исследований спектроскопией диффузного отражения и исследовании фотокаталитической активности материалов, участие в постановке цели и задач, интерпретации результатов исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 106 страниц, включая 62 рисунка, 22 таблицы. Библиография содержит 129 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность данного направления исследований, формулируется цель и задачи исследования, отмечены научная значимость и изложены защищаемые положения.

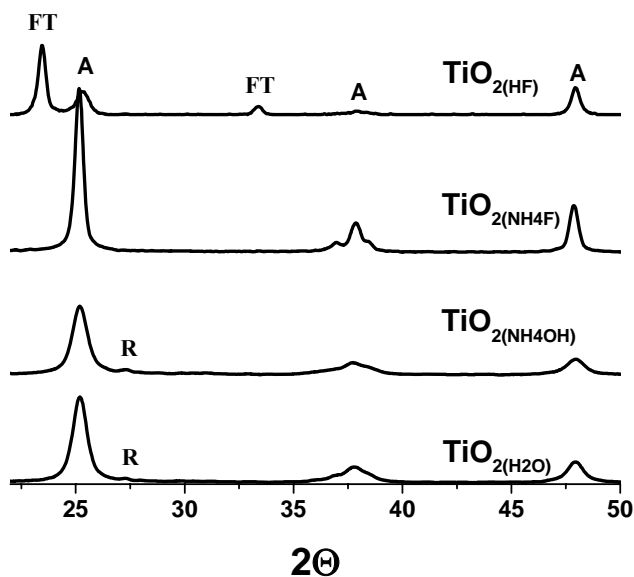
**В главе 1** содержится обзор литературы; рассмотрены основные характеристики диоксида титана, определяющие его фотокаталитические свойства и общие сведения о методах получения TiO<sub>2</sub>. Особенности получения

диоксида титана методом золь-гель рассмотрены более детально. Приведен обзор результатов по исследованию сенсibiliзирования диоксида титана к видимому диапазону излучения. Особое внимание уделено допированию диоксида титана неметаллами, получению композитов на основе диоксида титана и введению меди и золота в состав  $TiO_2$ .

**В главе 2** представлена методическая часть работы. Подробно описаны методики получения допированного диоксида титана и композитов на его основе. Представлены современные физические и физико-химические методы исследования полученных материалов. Описаны экспериментальные методики и способы по тестированию образцов на активность в фотокаталитических процессах (выделение водорода из водного раствора метанола, деградации фенола и метиленового синего) в условиях воздействия видимого диапазона излучения.

**В главе 3** представлены результаты работы, посвященные выбору методики получения активных медьсодержащих композитов на основе диоксида титана. Представлены результаты исследования микроструктуры и оптических свойств. Фотокаталитическая активность композитов оценивалась по количеству выделившегося водорода из водного раствора метанола. Найдено, что большей фотокаталитической активностью в данном процессе представляет композит, где носитель  $TiO_2$  был получен методом золь-гель, а медьсодержащий компонент введен пропиткой. Очевидно, что в данном случае активность определяется не только вводимым медьсодержащим компонентом, но и носителем ( $TiO_2$ ). Получающийся в процессе золь-гель диоксид титана, по видимому, также обладает повышенной фотокаталитической активностью. Поэтому изучение формирования структуры носителя диоксида титана и его функциональных свойств является приоритетной задачей исследования.

**Глава 4** посвящена исследованию влияния условий синтеза на фазовый состав и структуру получаемого методом золь-гель носителя - диоксида титана. Синтез проводился в присутствии следующих гидролитических агентов: вода и водные растворы  $NH_4OH$ ,  $NH_4F$ ,  $NF$ , использовался обратный порядок смешивания исходных реагентов. Для полученных материалов, соответственно, приняты следующие условные обозначения:  $TiO_{2(H_2O)}$ ,  $TiO_{2(NH_4OH)}$ ,  $TiO_{2(NH_4F)}$ ,  $TiO_{2(NF)}$ . По данным РФА, представленным на рисунке 1, материалы, полученные данным методом при использовании разных гидролитических



**Рис. 1.** Рентгенограммы полученных образцов при синтезе в присутствии разных гидролитических агентов после температурной обработки 400 °С.

A - анатаз; R - рутил; FT -  $\text{TiOF}_2$

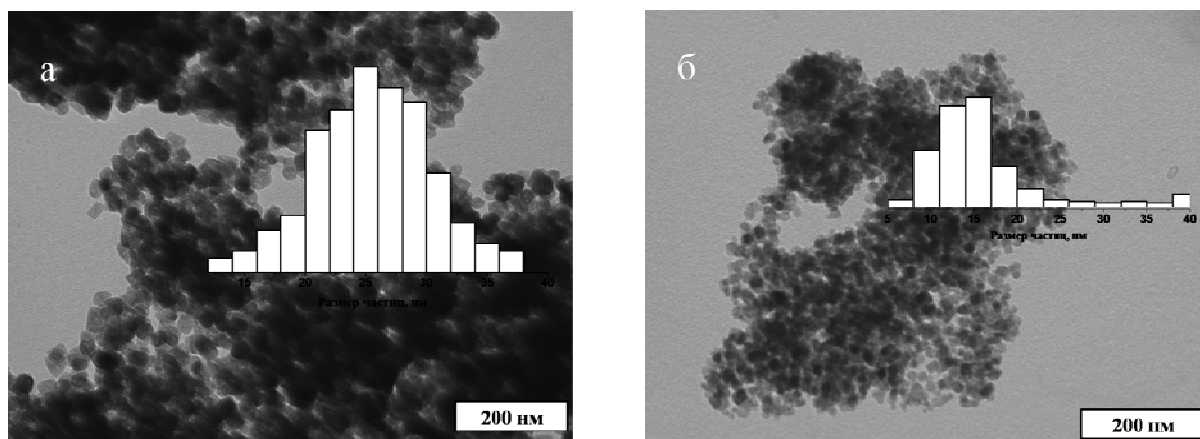
наноструктурированными, размер и форма полученных частиц зависит от природы гидролитического агента. В присутствии фторсодержащих гидролитических агентов формируются более крупные частицы.

Все полученные материалы обладают средним значением площади удельной поверхности и пористости, последняя определяется размером полученных частиц и для материалов полученных в присутствии фторсодержащих гидролитических агентов это значение выше.

Для выяснения влияния количества гидролитического агента ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) на структурные характеристики диоксида титана был выбран образец  $\text{TiO}_2(\text{NH}_4\text{F})$ , обладающий однородным фазовым составом, где варьировалось молярное соотношение  $R_F = \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$  ( $R_F = 1,2; 0,6; 0,3; 0,2$ ), а молярное соотношение гидролитический агент/изопропоксид титана для данного исследования оставалось постоянным ( $R$ )/ИПОТ = 3.

При уменьшении содержания фторида аммония по данным ПЭМ, представленным на рисунке 2, обнаружено, что размер формирующихся частиц становится меньше. Для образца с содержанием фтора  $R_F = 1,2$  максимум на диаграмме соответствует 25 нм, для  $R_F = 0,2$  максимум находится в области 15 нм.

агентов, имеют в своем составе преимущественно одну фазу анатаз. Исключение составляет материал  $\text{TiO}_2(\text{HF})$ , где, помимо анатаза, содержится фаза оксидифторида титана, которая также зачастую образуется при прямом смешивании исходных реагентов. Следует отметить, что недостаток гидролитического агента и порядок смешивания влияет на образование полиморфной модификации анатаз. Согласно данным ПЭМ полученные материалы являются



**Рис. 2.** - ПЭМ изображения и диаграмма распределения частиц по размерам:  
а -  $R_F = 1,2$ ; б -  $R_F = 0,2$

Результаты измерения удельной поверхности и пористости при варьировании содержания  $\text{NH}_4\text{F}$ , приведенные в таблице 1, показывают, что при уменьшении содержания фторида аммония значение удельной поверхности и пористости возрастает, а затем незначительно падает. Найдено рабочее значение данных характеристик материала при  $R_F = 0,6$ .

Таблица 1. Результаты исследования образцов  $\text{TiO}_2(\text{NH}_4\text{F})$  методом БЭТ

$R_F = \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$
1,2	46	0,39
0,6	61	0,49
0,3	76	0,40
0,2	68	0,29

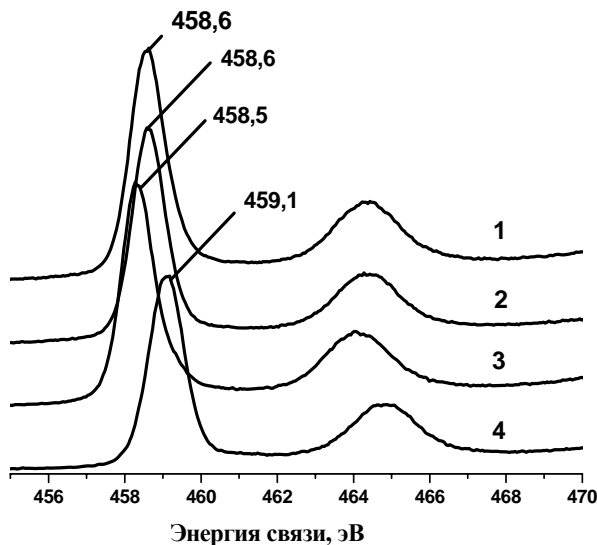
Методом РФЭС установлены химическое и электронное состояния атомов в образцах. Из примесей, кроме вводимого фтора и азота, обнаружен углерод. Состояние титана характеризует линии  $\text{Ti}2p$ , представленные на рисунке 3. Энергия  $\text{Ti}2p$  459,1 эВ типична для диоксида титана и соответствует состоянию  $\text{Ti}^{4+}$ . Небольшой сдвиг в область меньших энергий для линий 1-3 обусловлен присутствием азота в составе образцов.

Однако состояние титана во всех случаях отвечает диоксиду. Состояние кислорода соответствует решеточному кислороду, а присутствие на  $\text{O}1s$  линиях дополнительной компоненты свидетельствует о поверхностных дефектах и, возможно, о наличии гидроксильных групп.

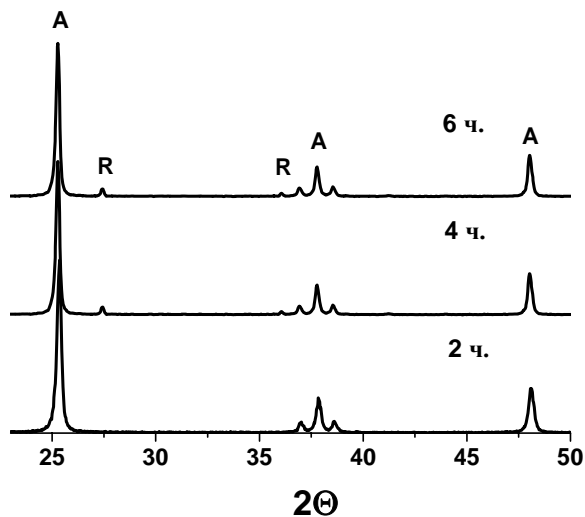
РФЭС линия фтора имеет один симметричный пик при энергии связи 683,9 эВ, что говорит о преимущественном присутствии ионов  $F^-$  на поверхности диоксида титана; включение фтора в кристаллическую структуру диоксида титана не происходит.

Линия  $N1s$  имеет один слабоинтенсивный пик с энергией связи 400,5 эВ, который может относиться либо к связи N-H, либо к связи Ti-N. Данные ИК спектроскопии согласуются с исследованием методом РФЭС, колебания в области  $889\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о присутствии связи Ti-F, а пик в области  $1425\text{ см}^{-1}$  показывает колебания групп  $NH_x$ , таким образом, однозначно утверждать, что азот включен в кристаллическую структуру нельзя.

Проводилось исследование фазовых превращений материалов при длительной термической обработке с целью установления влияния фтора на фазовый переход анатаз/рутил. Диоксид титана, не содержащий фтор в составе, легко переходит в модификацию рутил, в то время как фторсодержащие материалы обладают устойчивостью и сохраняют фазу анатаз после 3 часовой обработки при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.** РФЭС Ti 2p линии:  
1 -  $TiO_{2(NH_4F)}$   $R_F = 0,6$ ;  
2 -  $TiO_{2(NH_4F)}$   $R_F = 1,2$ ;

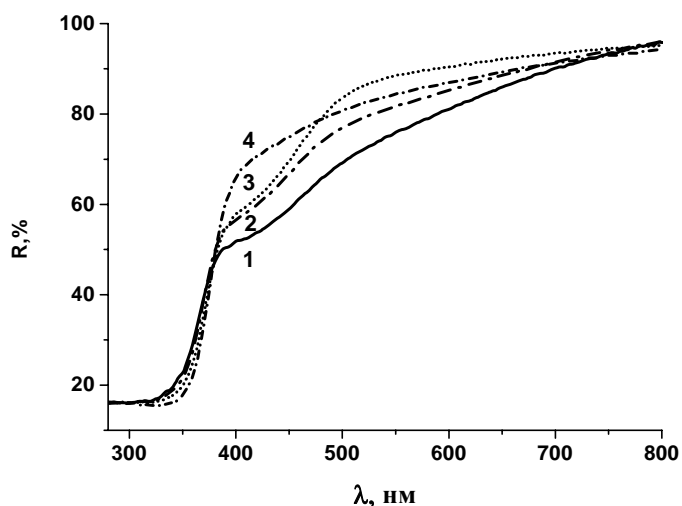


**Рис. 4.** Рентгенограмма образца  $TiO_{2(NH_4F)}$  ( $R_F = 1,2$ ) после термической обработки при  $800\text{ }^\circ\text{C}$

содержание фазы рутила составляет 1%. Присутствие фтора стабилизирует

полиморфную модификацию анатаз, образующуюся при данной методике синтеза.

Исследование спектроскопией диффузного отражения показывает, что при синтезе диоксида титана методом золь-гель в присутствии  $\text{NH}_4\text{F}$  в спектрах отражения появляется плечо области 380-450 нм, которое связано с присутствием азота в образцах. При варьировании содержания вводимого фторида аммония (рис. 5) видно, что плечо становится выраженным не столь интенсивно, что связано с уменьшением количества дополнительных уровней,



**Рис. 5.** спектры отражения материалов:  
1 -  $\text{TiO}_2(\text{R}_F = 1,2)$ ; 2 -  $\text{TiO}_2(\text{R}_F=0,6)$ ;  
3 -  $\text{TiO}_2(\text{R}_F = 0,3)$ ; 4 -  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})$

появляющихся в запрещенной зоне, однако не исчезает, как показано выше, при проведении гидролиза в присутствии воды (кривая 4), в запрещенной зоне также образуются дефектные уровни. Следовательно, появление азота только способствует образованию дополнительных уровней в запрещенной зоне, размывая четкую границу валентной зоны. Это подтверждается рассчитанными значениями величины ширины

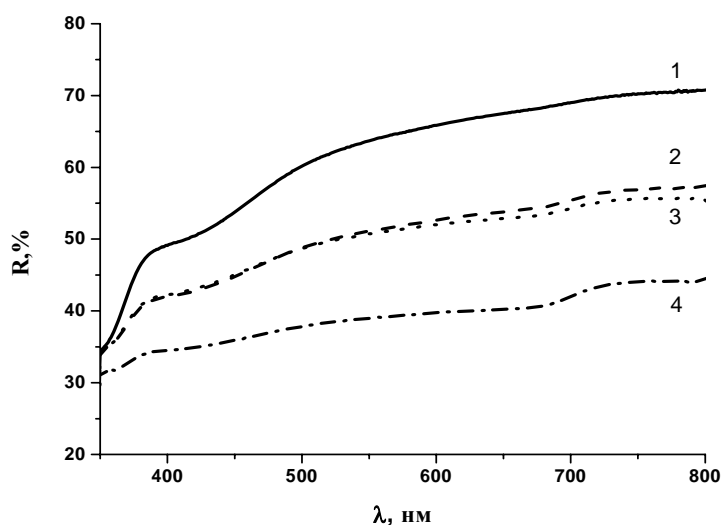
запрещенной зоны, которая приводит к так называемому «сужению» при увеличении содержания фторида аммония.

При исследовании спектрально люминесцентных свойств найдено, что недопированный диоксид титана  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})$  обладает широкой полосой люминесценции, интенсивность которой увеличивается с увеличением длины возбуждения. Причем при длине волны возбуждения  $< 390$  нм данной полосы не наблюдается. При сравнительном исследовании спектров образцов  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})$  и  $\text{TiO}_2(\text{NH}_4\text{F})$  обнаружено, что интенсивность полосы люминесценции не меняется. Установлено, что допирование не влияет на образование дефектных состояний в диоксиде титана, данные состояния образуются за счет собственных дефектов  $\text{TiO}_2$ .

Один из подходов, который может предоставить информацию о дефектах, существующих в твердых телах, это исследование фотоокрашивания. Данный

метод исследования основан на образовании фотоиндуцированных дефектов, которые образуются за счет захвата носителя заряда уже с существующего дефектного состояния. Появляющиеся под действием света фотоиндуцированные дефекты (центры окраски) видны на спектрах отражения, в то время как ранее существующие дефектные состояния обесцвечиваются. Соответственно, изучение фотостимулированных центров окраски на спектрах отражения дает возможность исследовать как фотоиндуцированные состояния, так и уже существующие дефекты.

Исследование спектров отражения проводилось после облучения в



**Рис. 6.** спектры отражения материала  $\text{TiO}_2(\text{NH}_4\text{F})(R_F = 1,2)$ : 1- без облучения; 2 - 400-800 нм; 3 - 200-380 нм; 4 - 200-800 нм

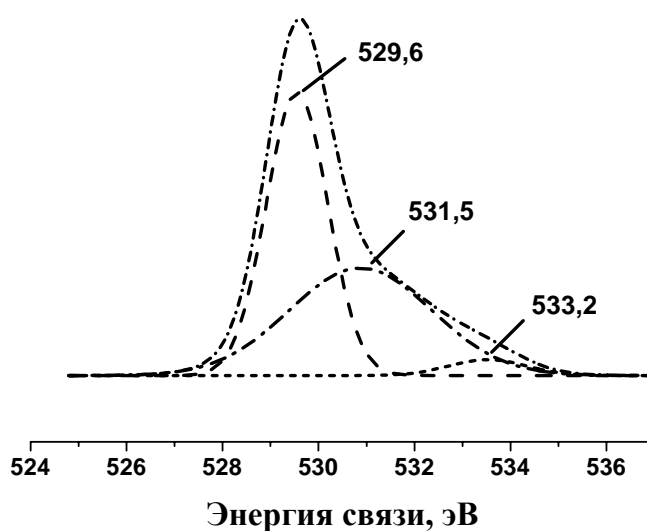
ультрафиолетовой 200-380 нм и видимой области 400-800 нм, а также полным диапазоном излучения 200-800 нм. На рисунке 6 приведены спектры отражения для материала  $\text{TiO}_2(\text{NH}_4\text{F})(R_F = 1,2)$ . Видно, что после облучения материала в разных областях интенсивность поглощения

меняется. Спектры отражения для материала, облученного в ультрафиолете и видимом диапазоне, практически не отличаются (кривые 2 и 3). Однако при фотостимулировании полным диапазоном поглощение становится более интенсивным. Такое увеличение поглощения во всех случаях связано с образованием  $\text{Ti}^{3+}$  состояния. Сравнительное исследование поглощения материалов  $\text{TiO}_2(\text{NH}_4\text{F})(R_F = 1,2)$  и  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})$  после фотостимулирования показывает, что допирование фтором и азотом не влияет на образование электронного состояния  $\text{Ti}^{3+}$ , данное состояние образуется за счет собственных дефектов  $\text{TiO}_2$ .

**Глава 5** посвящена исследованию структуры, оптических и фотокаталитических свойств медьсодержащих композитов на основе фтор- и азот-допированного диоксида титана. Получение медьсодержащих композитов на основе  $\text{TiO}_2(\text{NH}_4\text{F})$  проводилось двумя способами: пропиткой  $\text{Cu}(\text{Impreg.})/\text{F,N-TiO}_2$  и

введением активного компонента при проведении золь-гель процесса Cu(Synth.)/F,N-TiO<sub>2</sub>. При исследовании фазового состава медьсодержащих материалов методом РФА обнаружено только 100% содержание фазы анатаз, пиков медьсодержащих фаз не найдено, значения микронапряжения свидетельствуют об отсутствии искажений в решетке. Значения областей когерентного рассеяния составляют в среднем 24 нм, что согласуется с данными ПЭМ. Методом БЭТ установлено, что при модифицировании значение удельной поверхности незначительно снижается. Причем, когда введение меди осуществлялось в процессе синтеза TiO<sub>2</sub>, происходит значительное понижение пористости. Что указывает на то, что фторид аммония, который в данном случае связан в комплекс с медью, возможно, не принимает участие в порообразовании.

При исследовании поверхности методом РФЭС обнаружено, что медь находится в состоянии Cu<sup>+</sup>. Так как состояния Cu<sup>+</sup> от Cu<sup>0</sup> линий 2p по энергии близки, то определение состояния проводилось с учетом линии анализа Cu LMM Оже-серии. Состояние кислорода для модифицированных медью образцов, представленное на рисунке 7, несколько отличается от TiO<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>F)(R<sub>F</sub> = 1,2). Определено, что на поверхности присутствует значительно более высокая концентрация гидроксильных групп и поверхностных дефектов, что видно по более интенсивной компоненте при 531,5 эВ. Кроме того, в данном образце находится достаточно большое количество адсорбированной воды, что показывает дополнительная компонента при 533,2 эВ. Таким образом, поверхность данного образца можно считать более дефектной и/или гидрофильной в сравнении с образцом TiO<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>F)(R<sub>F</sub> = 1,2).



**Рис. 7.** РФЭС-спектры линии O1 s для Cu(Synth.)/F,N-TiO<sub>2</sub>

Спектроскопией диффузного отражения проводилось исследование медьсодержащих композитов, установлено, что композиты обладают более интенсивным поглощением в видимой области спектра. Исследование спектров отражения после фото-стимулирования в видимой области с  $\lambda$  от 400 нм

показало, что наибольшую активность проявляет образец (кривая 1) Cu(Synth.)/F,N-TiO<sub>2</sub>.



**Рис. 8.** Результаты вычитания спектров отражения после облучения для материалов: 1 - Cu(Synth.)/F,N-TiO<sub>2</sub>; 2 - Cu(Impreg.)/F,N-TiO<sub>2</sub>

Каталитическая активность медьсодержащих композитов была исследована на примере процесса фотодегradации раствора фенола после 1 часа облучения Хе лампой 150 Вт. Сравнение каталитической активности синтезированных образцов проводилось с промышленно полученным TiO<sub>2</sub> марки Homebifine. Условия эксперимента подбирались таким образом, чтобы исключить стадию сорбции. Данные по фотокаталитической активности представлены в таблице 2.

Экспериментально определено, что при

использовании TiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) разложение фенола протекает более эффективно, чем в присутствии TiO<sub>2</sub> марки Homebifine. Так как оба образца представляют собой преимущественно анатаз, увеличение активности, возможно, связано с увеличением дефектности в структуре TiO<sub>2</sub>.

Таблица 2. Результаты фотодегradации раствора фенола

Образец	Разложение фенола, %	n	K, с <sup>-1</sup>
Без катализатора	-	-	-
TiO <sub>2</sub> (Homebifine)	22,4	1	6,3 × 10 <sup>-3</sup>
TiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	32,5	1	7,9 × 10 <sup>-3</sup>
TiO <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> F)	34,8	1	1,2 × 10 <sup>-2</sup>
Cu(Synth.)/F,N-TiO <sub>2</sub>	50,4	1	5,5 × 10 <sup>-2</sup>
Cu(Impreg.)/F,N-TiO <sub>2</sub>	42,6	1	2,1 × 10 <sup>-2</sup>

Фотокаталитическая активность диоксида титана, содержащего фтор и азот, увеличивается, однако незначительно, в присутствии композитов разложение фенола протекает более эффективно. Сравнивая константы скорости протекания данного процесса, следует отметить, что процесс фотодеградациии фенола протекает в присутствии  $\text{TiO}_{2(\text{NH}_4\text{F})}$ , и полученных медьсодержащих композитов на порядок выше, чем в присутствии  $\text{TiO}_{2(\text{Homebifine})}$ . Наибольшей эффективностью фоторазложения обладает материал  $\text{Cu}(\text{Synth.})/\text{F},\text{N}-\text{TiO}_2$ , вероятно, наличие большего количества активных центров на поверхности влияет на скорость фотокаталитического процесса.

В главе 6 представлены исследования структуры, оптических и фотокаталитических свойств золотосодержащих композитов на основе допированного фтором и азотом диоксида титана. Золотосодержащие композиты были получены двумя способами: наночастицы золота вводились пропиткой  $\text{Au}(\text{Impreg.})/\text{F},\text{N}-\text{TiO}_2$  и непосредственно на стадии синтеза носителя  $\text{Cu}(\text{Synth.})/\text{F},\text{N}-\text{TiO}_2$ . Суспензии, содержащие наночастицы золота, были предварительно получены методом лазерной абляции.

Исследование фазового состава золотосодержащих композитов методом РФА показало, что данные материалы также состоят из 100% фазы анатаз. Значения микронапряжения свидетельствуют о присутствии небольших искажений в решетке. Области когерентного рассеяния составляют в среднем 25 нм, что согласуется с данными ПЭМ. Методом БЭТ установлено, что модифицирование наночастицами золота вне зависимости от способа введения не влияет на значения удельной поверхности и пористости. Результаты исследования золотосодержащих композитов методом РФЭС, представленные на рисунке 9, показывают, что основное состояние золота на поверхности  $\text{Au}^0$ , однако при исследовании линий  $4f_{7/2}$  и  $4f_{5/2}$  обнаружен сдвиг в область низких энергий на -2 эВ, что свидетельствует о взаимодействии

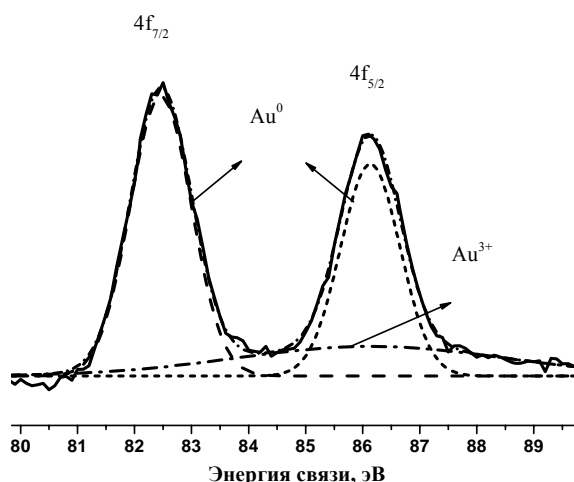


Рис. 9. РФЭС линии  $4f_{7/2}$  и  $4f_{5/2}$  для Au образца  $\text{Au}(\text{Impreg.})/\text{F},\text{N}-\text{TiO}_2$

частиц золота с носителем. Плечо в области энергий 85,4 эВ говорит о присутствии  $Au^{3+}$ ; наличие данного состояния повышает фотокаталитическую активность материалов. Состояние кислорода в данном случае близко к состоянию кислорода, описанного для медьсодержащих образцов.

Исследование поглощения материалов спектроскопией диффузного отражения показало, что композиты более интенсивно поглощают излучение в длинноволновой области в сравнении с материалом  $TiO_{2(NH_4F)}$ .

Фотокаталитическая активность золотосодержащих композиций оценивалась по фотодеградации красителя метиленового синего при облучении источником 150 мВт с  $\lambda$  от 400 нм.

Таблица 3. Результаты сорбционной способности и фотодеградации красителя метиленового синего

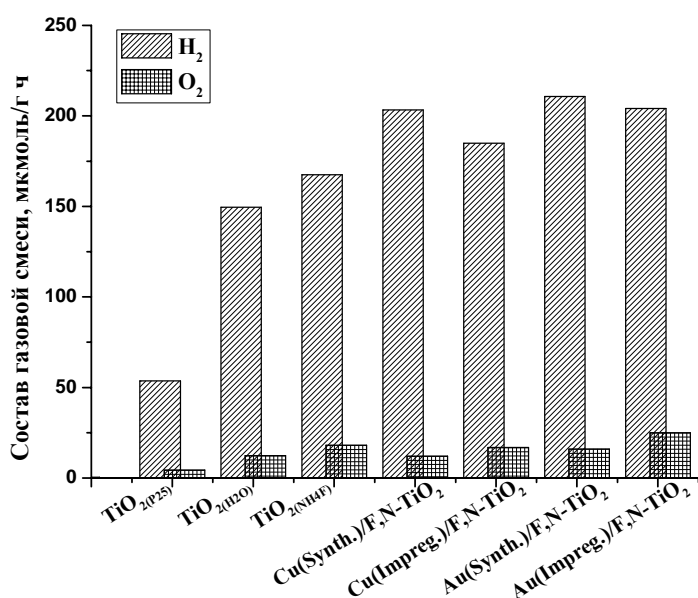
Образец	Сорбция, %	Разложение метиленового синего, %
Без катализатора	-	2,7
$TiO_{2(P25)}$	10,3	4,8
$TiO_{2(H_2O)}$	10,2	15,8
$TiO_{2(NH_4F)}$	14,7	22,4
$Au(Synth.)/TiO_2$	13,8	28,57
$Au(Synth.)/F,N-TiO_2$	19,3	49,6
$Au(Impreg.)/TiO_2$	12,9	34,9
$Au(Impreg.)/F,N-TiO_2$	14,2	72,1

Для оценки влияния на активность катализатора не только наночастиц золота, но и вводимых F и N, были синтезированы образцы, не содержащие в своем составе F и N:  $Au(Synth.)/TiO_2$ , где золотые наночастицы вводилось во время синтеза  $TiO_2$ ; и  $Au(Impreg.)/TiO_2$  золотые наночастицы вводились пропиткой порошка  $TiO_2$ . Сравнение каталитической активности проводилось с  $TiO_2$  марки P25 Degussa, эксперимент проводился с учетом стадии сорбции. Содержание метиленового синего определялось фотометрически, при длине

волны, соответствующей максимуму поглощения красителя (664 нм). В таблице 3 приведены данные по сорбционной способности и фотодеградациии красителя.

Обнаружено, что образцы, содержащие в своем составе фтор, азот или золотые наночастицы, имеют сорбционную способность выше, чем  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})$  и  $\text{TiO}_2$  марки P25 Degussa. Наивысшей сорбционной способностью обладает образец  $\text{Au}(\text{Synth.})/\text{F},\text{N}-\text{TiO}_2$ , вероятно, это связано с большим количеством активных центров на поверхности. Значение удельной поверхности в данном случае заметной роли не играет, для большинства синтезированных образцов среднее значение удельной поверхности составляет  $46 \text{ м}^2/\text{г}$ . Анализ фотораспада метиленового синего показывает, что этот процесс может протекать и без присутствия катализатора, однако активнее фотодегградация протекает на материалах, содержащих в своем составе фтор, азот и золотые наночастицы. Следует отметить, что добавление золотых наночастиц вне зависимости от способа введения также влияет на фотораспад метиленового синего, причем в большей степени, чем введение допантов (F и N). Однако наибольшее фоторазложение метиленового синего наблюдается для систем:  $\text{Au}(\text{Synth.})/\text{F},\text{N}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Au}(\text{Impreg.})/\text{F},\text{N}-\text{TiO}_2$ . По-видимому, в данных образцах происходит более эффективное разделение фотогенерированных носителей заряда за счет межфазного переноса электрона, что благотворно сказывается на процессе фотораспада красителя.

**Глава 7** посвящена исследованию материалов на возможность выделения



**Рис. 10.** Состав газовой смеси тестируемых материалов

водорода из водного раствора метанола.

Активность материалов определялась по количеству выделившегося водорода за 1 час облучения светодиодным источником с  $\lambda > 400 \text{ нм}$ . Сравнение активности проводили с промышленно полученным  $\text{TiO}_2$  марки P25 Degussa. Состав газовой смеси для полученных материалов представлен на рисунке 10. Количество выделившегося

водорода увеличивается в присутствии синтезированных материалов, активность материалов  $\text{TiO}_{2(\text{H}_2\text{O})}$  и  $\text{TiO}_{2(\text{NH}_4\text{F})}$  значительно выше, чем  $\text{TiO}_2$  марки P25 Degussa. Наибольшую эффективность показали четыре полученных композита:  $\text{Cu}(\text{Synth.})/\text{F,N-TiO}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Impreg.})/\text{F,N-TiO}_2$ ,  $\text{Au}(\text{Synth.})/\text{F,N-TiO}_2$ ,  $\text{Au}(\text{Impreg.})/\text{F,N-TiO}_2$ . Такая активность синтезированных систем, возможно, связана с более эффективным разделением фотогенерированных носителей заряда. Следует отметить, что состав композита влияет на эффективность каталитического процесса, однако не так значительно. Количество выделившегося водорода для золотосодержащих систем немного превышает значения для композитов, содержащих оксид меди (I). Таким образом, показана возможность фотокаталитического выделения водорода из водного раствора метанола при данных условиях.

### **Результаты и выводы:**

1. Медьсодержащие композиты на основе диоксида титана, полученные различными методами, проявляют активность в видимом диапазоне света. По предварительной оценке фотокаталитической активности в процессе выделения водорода из водного раствора метанола найден наиболее активный композит -  $\text{Cu}(\text{Impreg.})/\text{F,N-TiO}_2$ , где носитель был получен методом золь-гель.

2. Разработан простой способ получения допированного фтором и азотом диоксида титана методом золь-гель, при обратном порядке смешивания исходных компонентов. Данная методика синтеза позволяет получать преимущественно полиморфную модификацию анатаз. Структура конечного материала зависит от природы применяемого при синтезе гидролитического агента. Установлено, что при получении материала с молярным соотношением  $R_{\text{F}}=1,2$  присутствие фтора в материале  $\text{TiO}_2$  стабилизирует полиморфную модификацию анатаз, делая ее термически устойчивой (при  $800^\circ\text{C}$ ).

3. Спектроскопией диффузного отражения показано, что допирование азотом приводит к появлению полос поглощения в области 380-450 нм и сенсibiliзирует диоксид титана к видимому диапазону излучения. При исследовании фотостимулированных центров окраски на спектрах диффузного отражения выявлено, что образование состояния  $\text{Ti}^{3+}$  после облучения происходит за счет собственных дефектов  $\text{TiO}_2$  и введение допантов не влияет на образование данного состояния.

4. Разработаны методики получения медьсодержащих и золотосодержащих композитов на основе фтор- и азот-допированного диоксида титана. Оценено влияние введенных компонентов на фазовый состав и структуру допированного диоксида титана. Созданные композиты обладают поглощением в видимом диапазоне излучения, что значительно расширяет спектр поглощения диоксида титана в области 350-650 нм. Установлено, что наведенным поглощением при фотостимулировании композитов в видимой области спектра, с использованием маломощного источника излучения (25 мВт), обладают только медьсодержащие композиты.

5. Показано, что полученные композиты на основе допированного фтором и азотом диоксида титана обладают повышенной активностью в процессах фотодеградации фенола и красителя метиленового синего при облучении в видимой области спектра, в сравнении с промышленными образцами  $\text{TiO}_2$  марки P25 Degussa, Homebifine. Наибольшей степенью разложения метиленового синего 72,1% обладает образец -  $\text{Au}(\text{Impreg.})/\text{F,N-TiO}_2$ . При исследовании фотодеградации фенола установлено, что в присутствии медьсодержащих композитов константа скорости разложения фенола увеличивается на порядок, в сравнении с  $\text{TiO}_2$  марки Homebifine. Полученные материалы были протестированы на возможность применения в качестве фотокатализаторов получения водорода при облучении в видимой области спектра водного раствора метанола, показано, что все полученные композиты обладают активностью в данном процессе.

6. На примере фотодеградации метиленового синего показано отдельное влияние допантов и наночастиц золота на эффективность разложения красителя. Установлено, что при введении золотых наночастиц процесс протекает эффективней, чем при введении допантов. Однако наибольшей активностью в данном процессе обладают композиты, содержащие и допанты, и введенные наночастицы золота. При фотодеградации фенола в присутствии медьсодержащих композитов установлена корреляция между образованием состояния  $\text{Ti}^{3+}$  при фотостимулировании композита и эффективностью разложения фенола.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Изаак Т.И., к.х.н. Шабалиной А.В., к.х.н. Мамонтову Г.В. за ценные консультации при выполнении работы.

### Ссылки по тексту реферата:

1. Yu, J.C. Effect of F<sup>-</sup> doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders / J.C. Yu, J. Yu., W. Ho // Chemistry of materials . - 2002. - Vol. 14. - P. 3808-3816.

2. Ahmed, A.Y. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO<sub>2</sub> surfaces: anatase versus rutile / A.Y. Ahmed, T.A. Kandiel, T. Oekermann // Journal of Physical Chemistry Letters. - 2011. - Vol. 2. - P. 2461-2465.

3. Глазкова, Н.И. Допирование диоксида титана к видимому свету. Допирование и со-допирование металлами и неметаллами / Н.И. Глазкова, К.В. Никитин, Г.В. Катаева, А.В. Рудакова, В.К. Рябчук // Фундаментальные исследования. - 2013. - №10. - С. 1955-1958.

### Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

*Статьи, опубликованные в журналах, включенных в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, и в библиографические базы Web of Science и Scopus:*

1. **Фахрутдинова, Е.Д.** Получение и изучение нанокompозитных смешанно-оксидных фотокатализаторов получения водорода / Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина, Г.М. Мокроусов // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 35, № 7. – С. 155-162. - 1 / 0,6 п.л.

2. **Фахрутдинова, Е.Д.** Медьсодержащие фотокатализаторы на основе F-TiO<sub>2</sub> для получения водорода из воды и водно-органических сред / Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина, Г.М. Мокроусов, А.Н. Саланов, Дж.Дж. Ву // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 445-451. - 0,9 / 0,7 п.л.

*Переводная версия:*

**Fakhrutdinova, E.D.** Copper containing photocatalyst based on F-TiO<sub>2</sub> for hydrogen production from water and water organic solution / E.D. Fakhrutdinova, A.V. Shabalina, G.M. Mokrousov, A.N. Salanov, J.J. Wu // Russian journal of inorganic chemistry. - 2014. - Vol. 4. - P. 291-297. - 0,9 / 0,7 п.л. - DOI 10.1134/S0036023614040056

*Публикации в других научных изданиях:*

3. **Фахрутдинова, Е.Д.** Синтез фотокатализаторов на основе оксидов титана, цинка и меди для выделения водорода при разложении органических соединений в воде / Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина, В.Н. Баталова, Г.М.

Мокроусов // Катализ: от науки к промышленности: сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых. – Томск, 2011. – С. 81. - 0,13 / 0,10 п.л.

4. **Фахрутдинова, Е.Д.** Получение и изучение смешанно-оксидных катализаторов для фоторазложения водоорганических сред с образованием водорода / Е.Д. Фахрутдинова, Ю.В. Иванова, А.В. Шабалина, Г.М. Мокроусов // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск, 24–27 апреля 2012 г. – Томск, 2012. – С. 499–501. – 0,38 / 0,30 п.л.

5. **Фахрутдинова, Е.Д.** Создание и исследование полупроводниковых металло-оксидных систем для получения водорода при фоторазложении воды и водноорганических сред / Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина, Г.М. Мокроусов // Катализ: от науки к промышленности: сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых. - Томск, 28 октября по 2 ноября 2012 г. - Томск, 2012. – С. 185. - 0,13 / 0,10 п.л.

6. **Фахрутдинова, Е.Д.** Синтез и исследование металло-оксидных материалов для получения водорода при фоторазложении воды и водноорганических сред / Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина, Г.М. Мокроусов // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: сборник материалов. - Суздаль. 1-5 октября 2012 г. - Суздаль, 2012. – С. 437-439. - 0,38 / 0,29 п.л.

7. Сударева, Е.С. Изучение смешанно-оксидных систем состава  $Cu_xO_y/TiO_2$ ,  $Cu_xO_y/ZnO$  в процессе фотокаталитического получения водорода / Е.С. Сударева, Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина, Г.М. Мокроусов // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск , 23-26 апреля 2013 г. - Томск, 2013.– С. 185-187. - 0,38 / 0,2 п.л.

8. **Fakhrutdinova, E.D.** Preparation and study semiconductors coupled-oxide photocatalysts for hydrogen production under visible light / E.D. Fakhrutdinova, A.V. Shabalina, G.M. Mocrousov //Proceeding of German-Russian forum nanotechnology – Tomsk , 21-24 May 2013 г. - Tomsk, 2013 – P. 60. - 0,13 / 0,10 п.л.

9. **Fakhrutdinova, E.D.** Copper-containing F-TiO<sub>2</sub> photocatalyst preparation and investigation in hydrogen production from organics water solution /

E.D. Fakhrutdinova, A.V. Shabalina, G.M. Mocrusov // Advanced complex inorganic nanomaterial (ACIN) – Namur, Belgium, 15-19 July 2013. - Namur, 2013 - 0,13 / 0,10 п.л.

10. **Фахрутдинова, Е.Д.** Нанокompозитные смешанно-оксидные фотокатализаторы получения водорода / Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина // XX Всероссийская конференция структура и динамика молекулярных систем: Сборник тезисов докладов и сообщений. - Озеро Яльчик, 24-29 июня 2013 г. - Яльчик, 2013. – С. 132. - 0,13 / 0,10 п.л.

11. **Fakhrutdinova, E.D.** Copper-containing F-TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production from methanol / water solution under visible light preparation and investigation / E.D. Fakhrutdinova, A.V. Shabalina, G.M. Mocrusov // The 6<sup>th</sup> Asia-Pacific Congress on catalysis (APCAT-6). – Taipei, Taiwan, 13-17 October, 2013. Taipei, 2013. P. 204. - 0,3 / 0,25 п.л.

12. **Фахрутдинова, Е.Д.** Исследование влияния фтора на структуру фотоактивного диоксида титана / Е.Д. Фахрутдинова, Е.С. Сударева, А.В. Шабалина // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов XI Международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 22-25 апреля 2014 г. – С. 992 - 993. - 0,3 / 0,27 п.л.

13. **Fakhrutdinova E.D.**, Synthesis of F-doped TiO<sub>2</sub> powders via "reverse" hydrolysis of titanium tetraisopropoxide for photocatalytic processes / E.D. Fakhrutdinova, E.S. Sudareva, A.V. Shabalina // Proceeding of III international science school-conference for young scientists. Catalysis from science to industry. - Tomsk, 26-30 October 2014. - P. 36. - 0,13 / 0,10 п.л.

Подписано в печать 25.12.2014 г.  
Формат А4/2. Ризография  
Печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 10/12-14  
Отпечатано в ООО «Позитив-НБ»  
634050 г. Томск, пр. Ленина 34а

